

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51). Int. Cl.
C08K 3/36 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년11월01일
(11) 등록번호 10-0639639
(24) 등록일자 2006년10월23일

(21) 출원번호 10-2005-7004338
(22) 출원일자 2005년03월14일
변역문 제출일자 2005년03월14일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2004/000106
국제출원일자 2004년01월20일

(65) 공개번호 10-2005-0049492
(43) 공개일자 2005년05월25일
(87) 국제공개번호 WO 2004/078835
국제공개일자 2004년09월16일

(30) 우선권주장 1020030004453 2003년01월23일 대한민국(KR)
(73) 특허권자 전남대학교산학협력단
광주 북구 용봉동 300
(72) 발명자 서곤
광주 서구 화정4동 영주중공업파트 104동 305호
(74) 대리인 신용길
심사관 : 경진성

(54) 고무 화합물의 인장강도를 향상시키는 동지 실리카

요약

본 발명은 지방족, 방향족, 폴리이인, 퀴티드 및 폴리테트라기의 가교 결합에 의하여 결합한 10~100nm의 실리카 알갱이로 구성되는 3차원적인 동지 실리카에 관한 것이다. 본 발명에 의한 동지 실리카가 고무에 사용되는 경우, 실리카 및 종래의 결합제가 첨가된 고무에 비하여 인장강도 및 신율이 크게 증가한다.

명세서

기술분야

본 발명은 실리카 알갱이 사이에 탄소, 수소, 산소, 황 및 질소 원자로 구성된 가교 결합이 있어, 고무 화합물의 인장 성질이 타이어, 신발, 벨트 및 호스 제조에 적합하도록 보장할 수 있는 3차원적으로 결합된 동지 실리카에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 실리카 알갱이를 메틸렌, 에테르, 에스테르 및 퀴티드기 등의 화학 결합으로 결합시킨 동지 실리카에 관한 것이다. 이러한 물질은 두 단계를 거쳐 만든다. 첫 번째 단계에서는 실리카 알갱이가 아민, 아미드, 이민, 염소, 글리시딜 또는 카르복실기 등의 관능기를 가진 알콕시 실란 분자와 반응하고, 두 번째 단계에서는 전술한 관능기 사이에서 축합 반응이 진행되어 실리카 알갱이 사이에 가교 결합이 생성된다. 알콕시 실란 분자의 두 개 또는 세 개의 알콕시기가 실리카 표면의 실라놀기와 반응한다. 실리카 알갱이에 결합된 알콕시 실란에 남아 있는 관능기는 다른 실리카 알갱이에 결합된 알콕시 실란의 관능기와 결합하여 가교 결합을 형성한다. 가교 결합의 좋은 예는 글리시딜기와 아민기 사이에 형성되는 아미노글리시딜레이트 결합이다. 가교 결합 형성의 예로는 아민기와 염소, 글리시딜기와 염소 및 아민기와 카르복실기 등을 들 수 있다.

실리카 알갱이 사이에 3차원적으로 연결된 가교 결합은 망상 구조를 형성하며, 고무 분자가 이 구조 내에 분산되었을 때, 서로 결합하고 영적으로써 심하게 잡아당긴 상태에서도 고무의 파열을 억제하여 인장강도가 높아진다. 통칭 실리카는 고무 분자에 대한 친화성이 높다는 부가적인 이점도 있어 매우 효율적인 보강제로서 작용하여, 실리카 표면의 흡착 자리(adsorption site)를 차폐함으로써 첨가제의 비활성화를 억제하여 황산화제 등 고무 첨가제의 필요량을 줄여준다.

배경기술

고무는 힘이 가해지면 쉽게 변형되며, 힘이 제거되면 원래 모양을 회복하는 특이한 성질을 가지고 있다. 고무의 이러한 탄성을 이용하여 고무로 타이어, 컨베이어, 벨트 및 신발 등 다양한 제품을 만든다. 고무의 충격 흡수 기능으로 인하여 고무를 건축 자재에 사용하며, 이들은 고층 빌딩의 진동, 특히 지진에 대한 안전성을 향상시킨다.

큰 충격에 견디는 고무의 탄성은 가솔린 반응 중에 형성된 가교된 고무 골격의 에너지 흡수 능력에 의한 것이다. 고무 분자의 가교 밀도가 높으면 고무를 파열시키는데 필요한 최대 힘인 인장강도가 높아진다. 파열시에 고무의 늘어남 비율은 '신율'이라고 한다. 고무의 가교밀도가 높으면 인장강도는 높고 신율은 낮기 때문에, 고무의 사용 목적에 적합한 탄성을 가지도록 가교밀도를 신중하게 조절한다. 가교밀도가 고무의 인장강도를 결정하는 중요한 요소이기는 하지만, 가교밀도가 너무 높으면 고무가 탄성을 잃어 부서지기 때문에 가교밀도를 높이는 데는 한계가 있다. 그러므로, 인장강도를 증가시키면서도 모듈러스는 증가시키지 않으므로 딱딱해지지 않도록 고무에 여러 종류의 충전제를 첨가한다. 카본 블랙은 타이어 제조에 사용되는 고무의 전형적인 보강제로서, 타이어의 검은 색은 보강제로 첨가되는 카본 블랙 때문이다.

최근 환경적인 이유로, 보강제로서 고무에 첨가하는 실리카의 양이 크게 증가하고 있다. 실리카는 고무의 인장강도를 강화하기 위하여 타이어 제조에 폭넓게 사용되어 왔다. 실리카 첨가로 인장강도가 크게 증가하는 현상은 실리카의 높은 기계적 안정성에 기인한다. 실리카가 첨가된 고무의 낮은 회전 저항은 타이어의 연료 소비를 낮추어, 차의 연비를 높인다. 더욱이 타이어 고무에 카본 블랙 대신 실리카를 첨가하면 연비 향상으로 이산화탄소의 배출량이 줄어들고 공기 오염도 방지하게 된다. 이러한 실리카의 친환경적인 특성으로 인하여 타이어에 사용되는 고무의 실리카 첨가량은 70-80 phr 이상으로 매우 많다.

카본 블랙은 고무에 대한 효과적인 보강제이긴 하지만, 카본 블랙의 첨가로 회전 저항과 경직 마찰 특성을 동시에 강화시킬 수는 없다. 트레드의 이러한 특성들은 핸들링과 브레이크 조작 관점에서 타이어의 성능에 매우 중요하다. 카본 블랙의 첨가량이 증가할수록 고무의 경직 마찰 특성은 향상되지만, 회전 저항 특성은 더욱 저하된다. 그러나 고무의 보강제로 실리카를 첨가하면 이러한 문제점이 극복되어 회전 저항 특성과 젖은 지면 또는 빙판에 대한 접지력이 동시에 향상된다. 실리카의 첨가로 인한 이러한 성능 향상으로 타이어, 특히 트레드 고무에 실리카를 많이 첨가한다. 실리카를 보강제로 사용하면, 고무에 색상을 도입할 수 있다. 실리카를 첨가하여 다양한 색상을 구현한 고무는 카본 블랙이 첨가된 검은 고무보다 높은 가격으로 판매된다.

실리카는 전술한 바와 같이 보강제로서 많은 이점을 가지고 있지만, 고무에 대한 실리카의 첨가량은 실리카의 분산성이 낮아 한계가 있다. 유기불인 고무에 무기불인 실리카 알갱이가 잘 혼합되지 않으므로 카본 블랙과 실리카를 섞어 첨가하지만, 실리카 보강 복합고무의 우수한 특성 때문에 고무 조성물에 실리카를 더 많이 첨가하고자 한다. 실리카를 첨가하여 고무의 인장강도를 높이려면, 실리카 알갱이가 고무에 잘 분산되어 고무 분자의 가교 결합과 얽히고 인력이 강하여 고무 분자와 가깝게 접촉하여야 한다. 그러나, 실리카 알갱이는 전수성이기 때문에 고무 분자와 용이하게 혼합되지 않는다. 나아가, 고무 분자의 분자량이 크면 유동성이 낮아 실리카의 분산성이 낮아, 따라서 고무의 보강제로서 실리카를 첨가하려면 원천적으로 혼합 시간이 길러지는데 이로 인해 고무의 탄성과 경제성이 저하된다.

유기 실란으로 실리카 알갱이 표면을 처리하면 분산성이 원적하게 향상되어 실리카끼리 덩어리지는 현상이 억제된다. 실리카 알갱이에 결합된 유기 분자와 고무 분자 사이의 친화력이 강해 잘 혼합된다. 실리카 알갱이 표면에 고무 분자와 결합할 수 있는 관능기가 붙어 있어, 화학적으로 결합된 유기 실란 분자는 실리카 알갱이의 표면을 덮어서 소수성이 커지므로 고무의 물성을 강화시키기 위해서는 가는 실리카 알갱이의 사용이 바람직하다.

이를 위해서 실리카 알갱이와 고무 분자를 결합시킬 수 있는 두 개의 관능기를 가진 실리카 결합제가 개발되었다. 결합제에는 보통 실리카 표면과 또 고무 분자와 반응할 수 있는 관능기가 두 개 있다. 실리카 표면의 실라놀기와 반응할 수 있는 실릴기 및 고무 분자와 결합할 수 있는 메르캅토, 아미노, 비닐, 에폭시 및 설파이드기가 있다. 실리카 결합제의 예로 폴링이 Si-69인 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 [bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide]를 들 수 있다. 실리카 결합제는 알칼리 2개의 알칼시기를 가지고 있어서, 실리카 알갱이를 고무 분자에 결합시키는 것뿐만 아니라 실리카 알갱이들 서로 단단하게 묶을 수 있다. 화학적으로 결합된 유기 실란 분자는 실리카 알갱이의 표면을 덮어서 소수성이 커지므로

로 고무 분자에 대한 분산성이 높아진다. 나아가, 실리카 결합제에 황화물 결합이 있으면 이들이 가황 반응 중에 분해되어 설파이드기가 되고 다시 고무 분자의 이중 결합과 결합한다. 이처럼 고무와 실리카가 직접 결합하면 고무의 모듈러스와 인장강도를 강화시키므로 실리카에만 결합된 실란보다 보강 성능이 더 우수하다. 고무 분자와 실리카 알갱이의 접합은 실리카의 보강제의 주요한 기능이지만, 결합제는 고무 분자와 실리카 알갱이 사이를 공유 결합으로 연결시켜 고무의 인장강도 향상에 기여한다. 결합제의 이러한 보강은 고무의 탄성 강화에 매우 효과적이기 때문에, 매우 높은 인장강도와 단단함이 요구되는 타이어 및 신발에 사용되는 고무에는 결합제가 필수적으로 첨가된다.

결합제에는 이러한 이점 외에도 단점도 있다. 첫 번째 단점은 결합제의 첨가량이 너무 많다는 것이다. 이들 결합제가 실리카 알갱이와 고무 분자뿐만 아니라 고무에 포함된 가황촉진제나 저연제 등의 다른 물질과 반응할 수 있기 때문에 결합제의 일부는 결합제의 목적을 달성하지 못하고 소비되어 버린다. 따라서, 결합제는 결합 반응에 필요한 양보다 더 많이 첨가한다. 두 가지 관능기를 가진 실리카 결합제가 실리카 충전제의 강화 능력을 향상시키는데 효과적이긴 하지만, 비용이 많이 들면서 분산제로서 실리카의 사용 효과는 저하된다. 타이어의 제조 원리비를 절감하기 위하여, 고가의 실리카 결합제의 전부 또는 일부를 아마이드 화합물로 대체하고 있다. 나아가, 바람직하지 않은 결합제와 가황촉진제 또는 황화물제의 반응이 필연적이어서, 이러한 고가의 화학 물질의 첨가량이 필연적으로 많아진다.

두 번째 단점은 고세 알갱이의 입체적 장벽으로 인하여 실리카 알갱이와 고무 분자의 결합 효율이 낮다는 점이다. 매우 불균일한 고무가 실리카 알갱이를 사이에 두고 가교 결합을 만들기가 쉽지 않다. 결합제의 상당 부분은 고무 분자와 결합하여 모듈러스를 크게 향상시키므로 고무의 탄성이 낮아진다. 고무의 불균일성은 신을 뿐 아니라 인장강도 또한 감소시킨다.

세 번째 단점은 고무와 다양한 첨가제를 혼합하는 과정에서 나타난다. 고무의 배합 과정에서 온도 상승은 필연적이다. 온도가 높아지면 고무의 균일성도 높아져 유리하기도 하지만, 불필요한 예비 가교 반응(preliminary cross-linking reaction)도 같이 일어난다. 따라서, 배합 과정에서 고무의 온도 조절은 특히 실리카 충전제와 황화물을 포함하는 두 가지 관능기를 가진 실란 결합제 함유된 고무의 배합에서 매우 중요하다. 170°C 이상에서 설파이드기의 분해를 통하여 결합제로부터 생성되는 황 라디칼은 고무 분자의 이중 결합과 반응한다. 이러한 현상에 근거하여, 결합제를 포함하는 고무의 배합 온도는 예비 가교 반응을 억제하도록 낮게 조절되어야 한다.

양끝에 알콕시 실릴기가 있고 골격 가운데에 설파이드기가 있어 두 가지 기능을 가진 결합제는 견실한 이점과 단점을 모두 가지고 있다. 그러나, 이러한 결합제는 물성 보강에 상당한 효과적이므로, 카카스(carcase), 펠트 및 타이어의 트레드처럼 인장강도가 높고 단단해야 하는 실리카 보강 배합고무에 광범위하게 적용되고 있다. 이러한 고무는 큰 충격이나 오펜 시간 반복되는 압력에 견딜 수 있기 때문에 결합제 첨가는 고무의 안정한 성능을 보장하는데 효과적이다.

타이어의 보강 충전제로서 카본 블랙을 실리카로 대체하는 흐름은 환경적인 우수성을 강조하기 때문이다. 고무의 물성과 안정성을 향상시킴으로써 연료 효율과 타이어의 수명을 증가시키며, 카본 블랙으로부터 유기물의 배출을 억제한다. 그러므로, 실리카의 보강 성능 향상은 타이어의 성능과 환경보존의 관점에서 매우 중요하다.

요약하면, 실리카는 이점이 많은 우수한 고무의 보강제이지만 특히 그 첨가량이 많은 경우, 고무에 적용하는 데 난점도 있다. 고무 분자에 대해 실리카 알갱이의 분산성이 낮고, 고무 첨가제가 실리카 알갱이 표면에 흡착하므로 그대로 적용하기 어렵다. 여러 가지 이러한 점들은 결합제 첨가를 극복할 수 있지만, 이러한 단점을 최소화하면서 실리카의 보강 능력을 극대화하는 더 효율적인 방법의 모색이 필요하다.

발명의 상세한 설명

실리카 알갱이 사이에 3차원적인 망상 구조를 가지는 동지 실리카는 종래의 실리카에 비하여 고무의 보강제로서 성능이 아주 우수하다. 동지 실리카는 탄소, 수소, 산소, 황 및 질소 원자를 포함하는 가교 결합으로 실리카 알갱이가 결합되어 있다. 실리카 알갱이 사이의 3차원적인 망상 구조에 고무 분자를 얹어서 내외피도를 향상시키고 인장강도를 크게 증가시킨다. 고무 분자와 실리카 알갱이 사이의 물리적인 연결은 고무의 강도를 증가시키지만 모듈러스의 과도한 증가는 방지하므로 고무가 부서지지 않음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

실리카 알갱이 사이의 망상 구조를 형성하는 첫 번째 단계에서는 표면의 실라놀기가 양끝에 아민, 글리시딜, 임프, 티올, 알데히드 또는 카복실기 등과 같은 반응성 관능기를 가진 알콕시 실란 분자와 반응한다. 알콕시기와 실라놀기 사이의 촉합 반응으로 알코올이 제거되면서 관능기를 가진 실란 분자가 실리카에 결합된다. 아민기와 글리시딜기는 서로 반응하여 공유 결합을 형성하므로, 이진기를 가진 알콕시 실란이 결합된 실리카 알갱이와 글리시딜기를 가진 알콕시 실란이 결합된 실리카 알갱이가 이어 형성한 실리카 알갱이 사이에 공유 결합이 형성된다. 불규칙하게 형성된 공유 결합이 실리카 알갱이 사이에 망상 구조를 형성한다.

다양한 종류의 반응기, 예를 들어 아민기와 염소, 글리시딜기와 염소, 에폭시기와 염소 및 에폭시기와 티올기 등을 결합 사슬을 형성하는데 활용할 수 있다. 실리카 알갱이에 결합된 실란 분자의 분자량과 분자 길이는 실리카 알갱이 사이에 형성된 가교 결합의 길이와 밀도를 결정한다. 짧은 가교 결합이 조밀하게 결합되면 등지 실리카의 구조가 단단해지나, 긴 가교 결합이 드물게 결합되어 있으면 구조가 유연해진다. 실리카 알갱이 사이의 가교 결합은 공유 화학 결합이므로, 고무의 배열 및 가공 과정에서 실리카 알갱이 사이의 망상 구조는 강하고 안정하다.

다른 방법으로도 등지 실리카를 만들 수 있다. 글리시딜기가 있는 알콕시 실란이 결합된 실리카 알갱이와 폴리메틸렌 디아민을 반응시키면 두 단계 반응만으로도 실리카 알갱이를 결합시킬 수 있다. 디카복실산과 디올로라이드도 아민기가 있는 알콕시 실란이 결합된 실리카 알갱이의 연결 물질로 이용될 수 있다. 실리카 알갱이를 다이소시아네이트나 디올로라이드와 직접 반응시키면 한 단계만으로도 등지 실리카를 제조할 수 있다. 촉매 반응에서 생성되는 이산화탄소나 염화수소를 제거함으로써 실리카 알갱이 사이에 가교 결합을 만들 수 있다.

본 발명에 따라 제조한 등지 실리카는 고무에 대한 분산성이 높다. 실리카 알갱이 사이에 형성된 망상 구조로 인하여 덩어리지지 않는다. 실리카 알갱이가 유기 물질로 덮여지기 때문에 실리카 알갱이의 표면이 친수성에서 소수성으로 바뀌어 소수성인 고무에 대한 실리카 알갱이의 분산성이 향상된다. 망상 구조의 가교 결합으로 연결된 실리카 알갱이 사이 공간에는 고무가 쉽게 침투할 수 있다. 잘 분산된 실리카 알갱이, 소수성 표면, 고무 분자의 침투를 위한 공간 형성 등으로 등지 실리카의 분산성이 향상된다.

본 발명은 고무 첨가제가 실리카에 흡착되어 비활성화되는 현상을 방지한다. 실리카의 활성 표면에 붙잡혀서 작용하지 못한다. 알콕시 실란과 반응하여 실리카 표면의 실라놀기가 제거되므로 첨가제와 반응할 수 있는 극성 자리가 줄어든다. 이로 인해 등지 실리카가 들어 있는 배합고무를 제조할 때는 필요한 첨가제의 양이 줄어들어 고가인 첨가제를 절약할 수 있다.

고무의 보강제로서 종래의 실리카와 비교하여 등지 실리카는 인장강도, 신율 및 강도를 향상시키는 월등한 성능을 나타낸다. 나아가, 등지 실리카를 사용함으로써 첨가제의 양이 줄어들어 비용 절감에도 바람직하다. 등지 실리카는 환경적인 측면에서도 유리하며, 등지 실리카를 타이어, 벨트, 컨베이어, 구두 및 호스에 사용되는 고무 제조에 폭넓게 적용할 수 있다.

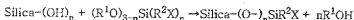
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 실리카 알갱이 사이에 형성된 3차원적인 망상 구조를 나타내는 스케치이다.

도 2는 (A) 실리카, (B) 실리카 및 Si-69, (C) A-GP(1.0)AP(1.0)-SiL 등지 실리카가 첨가된 고무 단면의 전자현미경 사진이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

본 발명으로 실리카 알갱이 사이에 3차원적인 망상 구조를 가지고 있는 등지 실리카를 만들 수 있다. 디엔 고무에 등지 실리카를 중량비로 5~150phr 첨가하면 두 가지 반응기를 가진 실리카 결합제와 실리카 충전제를 사용하여 제조한 고무처럼 고무의 인장강도, 신율 및 강도가 매우 크게 높아진다. 가교 결합을 이룬 유기 물질의 양은 실리카의 중량비로 2~10% 범위로서, 실리카 알갱이 사이에 충분한 망상 구조를 형성한다. 실란을 포함하는 결합제는 물과 강하게 반응하기 때문에, 등지 실리카의 첫 번째 제조 단계는 탈수 단계이다. 등지 실리카를 150°C의 비활성 가스 흐름에서 건조한 후, 메탄올 또는 에탄올 등의 무수 극성 용매로 추가 탈수한다. 글리시딜, 아민, 염소, 티올, 알데히드 및/또는 카복시기를 등의 다양한 반응기가 다른 쪽 끝에 있는 트리알콕시 실란 분자는 유기 용매에서 실리카의 실라놀기와 반응하여 아래 식과 같이 알콕시 생성되면서 실란이 실리카에 결합한다.

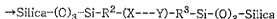
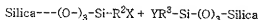


위 식에서, R¹은 서로 동일하거나 상이한 탄소수가 1~4인 알킬기를 나타내고, R²는 탄소수가 3~40인 알킬기를 나타내며, X는 아민, 아미드, 알라이드, 에르캅토 또는 글리시딜기를 나타낸다.

반응성 반응기를 가진 알킬 알콕시 실란의 예로서는 3-클로로프로필트리메톡시실란(CPTS), 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(MPTS), 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTS) 및 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란(GPTS) 등을 들 수 있다.

알킬 알콕시 실란이 실리카 알갱이의 실라놀기와 반응할 때 알코올이 생성되므로, 에폭시 실란을 본 발명에서 배제하지는 않으나 환경적인 관점에서는 에폭시 실란보다 에폭시 실란이 바람직하다. 반응성 관능기를 가진 바람직한 알킬 알콕시 실란으로는 CPTS, MPTS, APTS 및 GPTS를 들 수 있다.

실리카 알갱이 사이의 망상 구조가 실리카 알갱이에 결합된 실란의 관능기끼리 반응으로 형성되므로, 다양한 가교 결합을 이용하여 동적 실리카를 만들 수 있다. 가교 결합을 형성하는데 이용할 수 있는 관능기로는 아민과 글리시딜기, 아민과 염소, 아민과 티올기, 염소와 티올기 등이 있다. 실라놀기와 반응할 수 있는 관능기가 있는 알킬 알콕시 실란 분자들이 실리카 알갱이와 결합하고, 이어 축합 반응을 통하여 실리카 알갱이 사이에 다중 가교 결합이 형성되면 망상 구조로 연결된 동적 실리카가 만들어진다. 실리카 알갱이를 결합시키는 화학 결합 및 가교 길이는 사용된 알킬 알콕시 실란 분자에 따라 다르지만, 동적 실리카의 물리적인 구조는 거의 유사하다. 실리카 알갱이는 서로 붙어 있지 않고, 가교 결합으로 연결되어 있다. 실리카 알갱이 사이에 형성된 3차원적인 망상 구조는 도 1에 나타난 바와 같이 묘사될 수 있다. 가교 결합의 형성을 아래 식으로 나타낼 수 있다.



위 식에서, X 및 Y는 가교 결합을 형성할 수 있는 반응성 관능기이다. X가 염소 원자인 경우, Y는 아민 또는 메르캅토기가 될 수 있다.

전술한 대로 동적 실리카를 세 단계를 거쳐 제조한다. 첫 번째 단계는 X 관능기를 가진 실란 분자가 실라놀기와 반응하여 실리카 알갱이에 결합되는 단계이고, 두 번째 단계는 Y 관능기를 가진 실란 분자가 실라놀기와 반응하여 실리카 알갱이에 결합되는 단계이다. 세 번째 단계는 실리카 알갱이에 결합되어 있는 X 및 Y 관능기를 반응시켜서 망상 구조를 형성하는 것이다. X 및 Y 관능기는 서로 다른 종류로 화학 결합을 형성할 수 있어야 한다. 양 끝에 2개의 아민기를 가진 분자가 글리시딜기가 있는 실란에 결합되어 있는 실리카 알갱이의 연결 물질로 이용되는 경우에는 두 단계만으로도 동적 실리카를 만들 수 있다. 예를 들어, hexa메틸렌디아민은 실리카 알갱이에 결합되어 있는 글리시딜기와 반응하여 실리카 알갱이를 이어주는 가교 결합을 형성한다. 디아민, 디티올라이드, 디이소시아네이트 및 디카르복실산 등의 다양한 물질이 두 단계 반응으로도 동적 실리카를 제조할 때 연결 물질로 이용될 수 있다.

동적 실리카는 한 단계로도 제조할 수 있다. 양 끝에 이소시아네이트기를 가진 선형 분자는 이소시아네이트기와 실리카 표면의 실라놀기가 반응하여 결합하므로 실리카 알갱이를 서로 결합시킬 수 있다. 양 끝에 염소 원자를 가진 물질도 유사한 기능을 나타내지만, 반응성이 낮아 반응 시간이 길어야 한다.

동적 실리카의 구조는 주로 가교 결합의 길이와 형태에 의해 결정된다. 가교 밀도 또한 동적 실리카의 고무 보강 성능에 중요하다. 가교 결합의 화학 밀도 뿐 아니라 화학 종류 및 형태가 어떤 것인지는 아직 확실치 않다. 그러나, 몇 가지 기준은 제시되고 있다. 즉, 실리카 알갱이 사이의 공간에 고무 분자가 침투하여 가교 결합과 얽힐 수 있을 정도로 공간이 충분히 커야 고무의 인장강도가 커질 수 있다. 반대로, 가교 결합이 너무 적으면 공간은 매우 커서 고무 분자에 실리카는 잘 분산되지 않거나 인장강도 향상 효과는 크지 않다. 실리카 알갱이와 고무 분자 사이에 화학 결합이 형성되면 고무의 모듈러스가 지나치게 커질 수도 있다. 고무 분자가 가교 결합에 단단히 엉키고 고무 분자와 실리카 알갱이가 잘 접촉되어 있으면 분산성뿐 아니라 고무의 내피로도(resistance to the fatigue)도 향상되어 보강 성능이 매우 좋아진다. 본 발명에 의한 동적 실리카의 제조 방법 및 고무에 대한 성능 보강 효과를 아래 실시예에서 상세히 설명한다.

실시예

본 발명을 아래 실시예를 통하여 더 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. 3단계 반응에 의한 동적 실리카 제조:

표면에 실라놀기가 많이 발달한 실리카를 동적 실리카 제조의 원재료로 사용하였다. 가는 실리카 분말을 전기로에서 300℃로 1시간 동안 가열하여 흡착된 물을 제거하였다. 건조한 실리카를 테스케이터에 넣어 상온으로 냉각한다. 1g의 등 큰 바닥 삼구 플라스크에 탈수한 실리카를 50g 넣고, 무수 에탄올을 600ml 가하여, 실리카에 남아있는 물을 철저히 추출

제거하여 알콕시 실란과 물의 부반응을 방지하였다. 이 혼합물을 기계적 교반기로 400rpm으로 저어주면서 30분 동안 혼합하였다. 물의 추출로 오염된 에탄올을 따라 버린 후, 다시 에탄올을 50ml 가하여 물을 완전히 제거하였다. 이 과정을 2~3회 반복한 후 에탄올을 조심스럽게 따라내고, 냉각기와 온도계를 장치한다. 플라스크에 톨루엔을 600ml 넣고 3-글리시시프로필트리메톡시실란(GPTS)을 24g 가한다. 이 혼합물을 플라스크에서 110℃로 24시간 동안 환류 가열하였다. 알콕시 실란이 결합된 실리카를 톨루엔으로 충분히 세척하여 미반응 실란을 제거하고 건조기에서 100℃로 12시간 동안 건조시켰다.

위에 설명한 방법을 따라 다양한 종류의 알콕시 실란이 결합된 실리카를 제조하였다. 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTS), 3-메르kap토프로필트리메톡시실란(MPTS) 및 3-클로로프로필트리메톡시실란(CPTS)이 연결 물질로 사용한 알콕시 실란이다. 알콕시 실란이 결합된 실리카는 사용한 실란에 따라 GP(x)-SIL, AP(x)-SIL, MP(x)-SIL 및 CP(x)-SIL로 나타내었다. 괄호안의 x는 실리카에 결합된 알콕시 실란의 양을 실리카 g당 실란의 mmol 수로 나타낸 것이다. 실리카에 결합된 실란의 탄소와 수소가 공기 중에서 연소되는데 따른 중량 감소를 열중량 분석법으로 측정하여 결정하였다. 사용한 실란 용액의 농도는 600mmol/L로 같으나, 실리카에 결합된 실란의 양은 실란에 따라 달랐다. 실리카에 결합된 실란의 양은 GP-SIL에는 1.2mmol/g, AP-SIL에는 1.5mmol/g, MP-SIL에는 0.7mmol/g, CP-SIL에는 0.5mmol/g이었다.

톨루엔에 현탁된 GP(0.6)-SIL과 AP(0.6)-SIL 혼합물을 1ℓ의 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 110℃에서 6시간 동안 환류 가열하여 실리카 알갱이들을 결합시켰다. 실란이 결합된 실리카는 50g 넣었다. 상온으로 냉각 후, 생성된 동적 실리카를 톨루엔으로 세척하고, 여과하여 110℃ 건조기에서 6시간 동안 건조하였다. 이렇게 제조한 동적 실리카는 N-GP(0.6)AP(0.6)-SIL로 명명되었다. N은 동적 실리카를 의미하고, GP 및 AP는 가교 결합 형상에 이용된 실란 종류를 나타낸다. 예를 들어, N-GP(x)MP(y)-SIL 동적 실리카는 톨루엔에 현탁된 GP(x)-SIL과 MP(x)-SIL을 위에 설명한 방법대로 110℃에서 환류 가열하면서 반응시켜 제조한 것이다.

실리카에 대한 실란의 결합량은 공기를 흘리면서 수행한 열중량 분석 결과에서 결정할 수 있다. 일반적으로 실리카에서는 물의 탈착에 의하여 100℃ 근처에서 중량 감소가 나타난다. 1,000℃ 이하에서는 더 이상 중량 감소가 나타나지 않는다. 그러나, 실란이 결합된 실리카는 250℃ 근처에서 중량 감소가 나타난다. 실란의 탄소와 수소가 공기 중에서 연소하여 제거되면서 중량이 줄어든다. 동적 실리카는 실란이 결합된 실리카와 비슷하게 250℃ 근처에서 중량 감소가 나타나며, 이로부터 가교 결합의 양을 계산할 수 있다.

실시에 2. 2단계 및 1단계 과정에 의한 동적 실리카 제조:

N-GP(0.6)AP(0.6)-SIL 동적 실리카 제조에는 3단계 반응이 요구된다. 그러나, 두 개의 관능기를 가진 연결 물질을 이용하면 반응 단계를 줄일 수 있다. GP(0.6)-SIL 실란 결합 실리카를 실시에 1에 설명된 방법을 따라 제조하였다. GP(0.6)-SIL과 헥사메틸렌디아민을 반응시켜 실리카 알갱이의 글리시시딜기를 연결 물질의 아민기와 결합시켜 동적 실리카를 만든다. 상세한 제조 과정은 다음과 같다. 톨루엔 300ml에 GP(0.6)-SIL 실리카 20g을 혼합시킨다. 이 혼합액에 헥사메틸렌디아민 1.4g을 가하고 이 혼합물을 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 넣어 110℃에서 4시간 동안 환류 가열한다. 헥사메틸렌디아민의 아민기는 GP(0.6)-SIL 실리카의 글리시시딜기와 반응하여 실리카 알갱이 사이에 헥사메틸렌다민 골격으로 구성된 가교 결합을 가진 동적 실리카를 제조한다. 동적 실리카는 실시에 1에 설명된 방법과 같이 톨루엔으로 세척한 후 여과 건조한다.

폴리에틸렌이민은 동적 실리카 제조에 적합한 연결 물질이다. 폴리에틸렌이민의 이민기는 GPTS가 결합된 실리카의 글리시시딜기와 결합한다. 디클로로옥산도 APTS가 결합된 실리카와 결합하므로 2단계 반응을 통해 동적 실리카를 만들 수 있다. 2단계 반응을 통한 동적 실리카 제조 단계는 실란이 실리카 표면에 결합되는 반응과 가교 결합의 형성 반응으로 구성된다. 2단계 제조 과정의 기본 단계는 실란과 연결 물질의 특성에 상관없이 본질적으로 동일하다.

건조기에서 실리카를 건조하고 무수 에탄올로 남아 있는 물을 제거하는 정도에 따라 실리카에 결합되는 실란의 양이 달라진다. 실리놀기와 반응할 수 있는 관능기가 양 끝에 있는 디이소시아네이트 및 디클로로옥산은 연결 물질로서 동적 실리카 제조에 유용하지만, 이 물질을 이용하여 제조한 동적 실리카는 3단계 반응을 거쳐 제조한 동적 실리카에 비하여 열적 안정성이 약간 낮다.

실시에 3. 동적 실리카의 보강 성능 조사:

고무와 다른 첨가제를 혼합하여 동적 실리카를 함유한 고무 조성물을 제조하였다. 가황 반응 중에 고무 조성물의 가황곡선(rheocurve)과 점도를 측정하여 가황 특성을 시험하였다. 고무의 인장강도는 고무에 첨가된 동적 실리카의 보강 성능을 나타낸다. 동적 실리카가 인장 성질에 미치는 영향을 명확히 관찰하기 위하여, 이 시험에 사용한 고무의 조성은 단순화하

었다. 표 1은 용액 중합 스티렌부타디엔 고무(S-SBR)에 근거한 RI 고무의 조성을 나타낸다. 고무와 첨가제를 내부 혼합기에서 혼합하였다. 먼저, S-SBR을 1분 동안 혼련하였다. 실리카, 결합제 및 공정유를 첨가한 후, 다양한 첨가제가 들어있는 고무를 150-160℃에서 3분 동안 혼합하여 1차 RI 배합고무를 만들었다. 1차 배합고무를 1분 동안 더 혼련한 후, 황과 가황속진제를 첨가하였다. 100℃에서 3분 동안 더 혼합함으로써 배합고무를 제조하였다.

이 시험에 사용한 S-SBR은 용액 중합 방법으로 제조하여 균일성이 높다. 평균 분자량은 560,000이고, 유리 전이온도는 -42℃이다. 스티렌과 비닐기의 양은 각각 31% 및 30%이었다. 다른 첨가제에 대한 상세한 설명은 표 1에 나타내었다.

표 1. 실리카 및 동지 실리카 첨가 고무의 가황 및 인장 성질.

배 합 고 무	RI-1	RI-2	RI-3	RI-4
조성 (phr)				
고무 ^a	137.5	137.5	137.5	137.5
산화아연	4.0	4.0	4.0	4.0
황	1.5	1.5	1.5	1.5
가황속진제 ^b (CZ)	1.5	1.5	1.5	1.5
가황속진제 ^c (DPG)	1.0	1.0	1.0	1.0
스테아린산	2.0	2.0	2.0	2.0
실리카 ^d	-	13.0	13.0	-
결합제 ^e	-	-	1.0	-
동지 실리카 ^f	-	-	-	13.0
가황성질				
최소토크(J)	0.67	0.88	0.81	0.17
최대토크(J)	2.08	3.11	2.59	2.29
^g sc(분)	8.7	11.2	9.1	1.5
^g so(분)	10.7	12.9	10.9	4.8
공경성				
Mooney절단	18.4	27.5	22.9	20.3
^h ss(분)	40.0	59.0	47.0	2.7
^h sa(분)	52.0	72.0	60.0	4.7
인장성질				
모듈러스(kg/cm ²)				
100%	0.04	0.76	0.85	0.76
300%	-	1.65	2.51	2.24
인장강도(kg/cm ²)	1.1	2.1	2.7	6.1
신율(%)	267	372	316	531
마오성질 P/CO(g)	1.28	0.17	0.15	0.14

^a: 유 개용 용액 중합 SBR (oil-extended S-SBR polymer, 기름 함량은 37.5 phr)

^b: CZ(A'-시클로헥실-2-벤조티아졸 술폰아미드)

^c: DPG(A,N-디케닐구아니딘)

^d: Zeosil 175

^e: Si-69 [비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술판: TESPT]

^f: A'-GP(1.0)AP(1.0)-SiL 동지 실리카

4가지 RI 배합고무의 조성은 실리카가 관련 첨가제를 제외하고는 동일하다. RI-1 배합고무에는 실리카와 결합제가 들어 있지 않고, RI-2 배합고무에는 실리카가 13phr 들어있다. RI-3 배합고무에는 실리카 13phr과 결합제(Si-69) 1.0phr이 들어있다. 한편, RI-4 배합고무에는 결합제는 넣지 않고 N-GP(1.0)-AP(1.0)-SIL 등지 실리카만 13phr 첨가하였다.

준비한 배합고무의 가황 성질은 160℃에서 측정된 가황곡선으로부터 결정하였다. 가황곡선에서 구한 t_{90} 시간에서 최적 가황 시간을 결정하였다. 물평 머신으로 배합고무를 판형으로 가공하여 인장 시험용 배합고무의 시편을 만들었다. 배합고무를 평판형 볼드에 넣고 고압 프레스에서 160℃로 최적 가황시간 동안 가압가황하였다. 인장 시험기를 이용하여 측정한 용력-변형률 곡선(stress-strain curve)으로부터 모듈러스, 인장강도 및 신율 등의 가황 고무의 물리적 특성을 측정하였다. 500mm/min의 크로스헤드 스피드로 고무가 파열될 때까지 인장 시험용 고무 시편을 잡아 당겼다. 고무의 인장강도는 고무가 파열되는데 필요한 최대 힘이며, 신율은 고무가 파열될 때까지 늘어난 길이를 원래 시편의 길이와 비교하여 퍼센트로 나타난 값이다. 고무 제조의 편의성은 Mooney 점도로 평가할 수 있다. T_{90} 및 T_{95} 시간은 가황 반응 중에 점도 변화가 나타난다. 스코치 시간(scotch time)은 고무를 용이하게 가공할 수 있는 허용 시간을 의미한다. 고무의 마모 성질은 PICO 값으로 비교하였다. 마모 정도는 PICO 마모 테스트(blade-type abrador ASTM D2228)를 사용하여 측정된 마모 시험 중의 중량 감소로 나타내었다. 하중은 25N으로 일정하게 가하였다.

RI 배합고무의 가황 특성, Mooney 점도 및 경도, 인장 성질 및 마모 특성 등을 포함하는 물성을 표 1에 나타내었다. 실리카 첨가에 따른 t_{90} 시간의 변화는 그다지 크지 않아 고무의 가황 특성에 대한 실리카의 첨가 효과는 무시할 만하다. 한편, 등지 실리카의 첨가로 가황 속도와 경도가 크게 달라졌다. 고무의 가황이 이루어 졌을 시간 내에 끝나면, 균일한 가교 결합이 형성될 수 없어서, 가황 공정의 편의성이 나빠질 수밖에 없다. RI-4 배합고무는 스코치 시간이 너무 짧아서 가황 정도가 균일하지 않고 가황된 생성물의 물성 역시 좋지 않았다.

실리카를 첨가하지 않은 RI-1 배합고무의 인장강도는 1.1MPa로 낮은데 비해, 실리카가 13phr 첨가된 RI-2 배합고무의 인장강도는 2.1MPa로 매우 높아졌다. 실리카 첨가로 신율 역시 증가하였다. RI-2 배합고무에 비하여 RI-3 배합고무의 인장강도의 증가 폭은 더욱 커져서 실리카와 결합제인 Si-69의 상승 효과를 보여주었다. 첨가량은 1phr로 작지만, 그 첨가에 따른 인장강도의 증가는 약 300%이었다. RI-1, RI-2 및 RI-3 배합고무의 모듈러스는 각각 0.04, 0.07 및 0.85 MPa이었다. 인장강도와 마찬가지로 모듈러스도 실리카 첨가 및 실리카와 결합제인 Si-69 첨가에 따라 증가하였다. 결합제와 실리카의 첨가에 따라 신율이 크게 줄어드는 현상은 탄성 저하로 인하여 고무가 부서지기 쉬워지는 결합제의 부정적인 효과이다. 한편, N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 등지 실리카가 첨가된 RI-4 배합고무는 RI-3 배합고무에 비하여 모듈러스는 조금 증가하였지만, 인장강도는 6.1 MPa로, 신율은 531%로 크게 증가하였다. 등지 실리카가 첨가된 RI-4 배합고무의 경도는 약간 높았다.

실리카는 고무의 마모 정도를 최소화하는 중요한 보강제이다. 실리카가 첨가된 고무는 실리카의 종류에 상관없이 마모 저항이 높았다. 트릭이나 비스 타이어의 트레드 고무는 주행 중 무거운 하중을 지탱해야 하기 때문에, 마모는 트릭이나 비스의 타이어 수명을 결정하는 매우 중요한 인자이다. 고무의 물성이 우수하면 타이어의 마모 정도가 줄어들어 수명을 연장시키는데 도움이 된다.

등지 실리카가 첨가된 배합고무는 인장강도와 신율이 높다. 경도, 모듈러스 및 마모 특성도 N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 등지 실리카의 첨가로 향상되었다. 따라서, 등지 실리카는 큰 압력에도 견딜 수 있는 안정성이 우수한 고무 보강제이다.

실시에 4. 등지 실리카 첨가량이 고무의 인장강도에 미치는 영향:

실리카의 고무의 물리 화학적 특성에 미치는 영향은 그 첨가량에 의해 달라지기 때문에, 고무의 가황 및 인장 성질을 실리카 첨가량을 달리하면서 조사하였다. 10, 20, 40phr의 실리카 및 N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 등지 실리카가 첨가된 고무의 실험 결과를 표 2에 나타내었다. 산화아연, 황, CZ 및 DPG 가황촉진제 및 스테아린산의 첨가량은 각각 4.0, 1.5, 1.5 1.0 및 2.0phr로 표 1과 동일하므로, 이러한 첨가제를 통틀어서 '첨가제 I'으로 나타내었다.

고무에 대한 실리카의 첨가량이 많아지면 가황곡선에서 결정되는 배합고무의 최대 및 최소 토크가 모두 증가하여 실리카의 보강 효과를 보여준다. 실리카 첨가 배합고무의 Mooney 점도, 100% 및 300% 모듈러스, 인장강도 및 신율은 실리카가 첨가되지 않은 배합고무보다 높았다. 실리카 첨가량이 증가할수록 이러한 특성도 비례하여 증가하였다. 등지 실리카를 10, 20 및 40phr 함유한 RI-4, RI-5 및 RI-6 배합고무의 인장강도는 각각 3.8, 8.1 및 17.8MPa이었다. 이 값은 실리카 및 Si-69 결합제가 동량 첨가된 배합고무보다 훨씬 높았다. 이는 N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 등지 실리카가 첨가된 배합고무

가 실리카 및 결합제가 첨가된 배합고무보다 인장강도가 높음을 의미한다. 가황곡선에서 결정되는 t_{90} 시간 및 Mooney 점도계로부터 측정되는 스크치 시간은 동지 실리카 첨가량이 많아지면 짧아졌다. 그러나, 모듈러스는 그다지 변화하지 않으면서도 인장강도와 신율은 크게 증가하여 동지 실리카가 고무의 강도를 증가시키는 우수한 보강제임을 보여준다. 동지 실리카가 첨가된 배합고무의 PICO 값도 작아서, 다이아의 수명을 증진시키는 보강제로의 기능을 기대할 수 있다.

표 2. 고무에 대한 실리카 및 동지 실리카의 첨가량에 따른 보강 효과의 비교.

배합고무	R11-1	R11-2	R11-3	R11-4	R11-5	R11-6
조성(phr)						
고무 ^a	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
첨가제 1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
실리카	10.0	20.0	40.0	-	-	-
동지 실리카 ^b	-	-	-	10.0	20.0	40.0
가황성질						
최소토크(J)	0.66	0.81	1.50	0.66	0.85	1.22
최대토크(J)	2.23	2.57	3.46	2.16	2.43	3.27
t_{90} (분)	10.5	11.8	11.5	3.6	2.1	3.9
t_{90} (분)	12.3	15.4	34.2	5.6	7.0	24.8
굴절성						
Mooney굴도 (lb·in)	34.5	42.3	63.5	35.0	42.1	58.9
t_{90} (분)	50.4	65.8	58.3	15.1	5.7	4.7
t_{90} (분)	63.3	82.7	79.7	18.7	8.1	10.3
경도(JIS A)	32.0	37.0	51.0	34.0	39.0	50.0
인장성질						
모듈러스(kg/cm ²)						
100%	0.55	0.74	1.06	0.73	0.84	1.37
300%	1.27	1.67	2.65	2.26	2.35	4.32
인장강도(kg/cm ²)	2.4	4.0	10.6	3.8	8.1	17.6
신율(%)	471.0	549.0	751.0	431.0	630.0	599.0
아모성질 PICO(g)	0.277	0.121	0.061	0.260	0.060	0.065

^a: 유 광환 유액 중합 SBR(oil-extended S-SBR polymer, 기립 함량은 37.5phr)

^b: 산화아연(4.0phr), 황(1.5phr), 가황촉진제 CZ(1.5phr), 가황촉진제 DPG(1.0phr) 및 스테아린산(2.0phr)

^c: Zeosil 175

^d: N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 동지 실리카

실시예 5. 고무에 대한 동지 실리카의 가교 결합의 보강 효과:

동지 실리카의 보강 성능은 실리카 알갱이에 결합된 가교 결합의 종류와 양에 따라 달라진다. N-GP(x)AP(x)-SIL 동지 실리카가 첨가된 배합고무의 인장 성질을 표 3에 나타내었다. 가교 결합된 망상 구조 형성에 있어 가교 결합의 역반을 비교하기 위하여 GPTS와 MPPTS의 양을 실리카 g당 0.2, 0.5 및 1.0 mmol로 변화시켰다. N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 동지 실리카가 첨가된 배합고무도 제조하였다.

표 3에 나타난 바와 같이, 동지 실리카 첨가로 인한 고무의 인장 성질은 가교 결합량에 상관없이 크게 증가하였다. 가교 결합량이 0.2, 0.5 및 1.0 mmol/g으로 변화하더라도 N-GP(x)MP(x)-SIL 동지 실리카가 첨가된 고무의 인장강도는 14.7MPa 정도로 높았다. 이러한 결과로부터 실리카 알갱이들 사이의 연결 결합은 고무 분자와 양키는 정도면 충분하기 때문에, 가교 결합량이 그리 많지 않아도 보강 효과가 충분하다.

$N-GP(x)MP(x)-SIL$ 동지 실리카가 첨가된 배합고무는 $N-GP(x)AP(x)-SIL$ 동지 실리카가 첨가된 배합고무에 비하여 모듈러스와 경도는 약간 낮지만, 인장강도는 낮았다. 고무의 가황속진제 분자의 공격에 의하여 $N-GP(x)MP(x)-SIL$ 동지 실리카의 C-S-O 결합이 용이하게 끊어지기 때문에 인장강도는 낮지만, 생성된 황 라디칼과 고무 분자의 이중 결합과의 반응으로 C-S 결합이 형성되므로 모듈러스와 경도는 높아진다. 동지 실리카와 고무 분자 사이에 화학 결합이 형성되므로 신율 역시 낮아졌다.

표 3. $N-GP(x)MP(x)-SIL$ 동지 실리카가 첨가된 고무의 인장 성질:

배합고무	RIII-1	RIII-2	RIII-3	RIII-4
동지 실리카	$N-GP(0.2) \cdot$ $MP(0.2)-SIL$	$N-GP(0.5) \cdot$ $MP(0.5)-SIL$	$N-GP(1.0)$ $MP(1.0)-SIL$	$N-GP(1.0)$ $AP(1.0)-SIL$
조성 (phr)				
고무*	137.5	137.5	137.5	137.5
첨가제 I	10.0	10.0	10.0	10.0
실리카	40.0	40.0	40	40
경도 (JIS A)	50	50	51	52
인장성질				
모듈러스 (kg/cm ²)				
100%	1.37	1.18	1.18	1.57
300%	4.31	3.57	3.92	5.03
인장강도 (kg/cm ²)	17.8	15.4	16.6	14.6
신율 (%)	699	699	688	600
마모성질 PICO(g)	0.065	0.059	0.058	0.066

* : 유 평온 용액 중합 SBR(oil-extended S-SBR polymer, 기름 함량은 37.5 phr)

실시예 6. 동지 실리카가 첨가된 고무의 열적 안정성:

주행 중에 많은 열이 발생하기 때문에 타이어의 고무는 온도가 높아지더라도 물성이나 인장 성질이 안정해야 한다. 고무가 높은 온도에 장시간 노출되면 탄소 사슬이 끊어져서 인장강도가 낮아진다. 온도가 높아지면서 생성된 가교 결합은 고무의 모듈러스를 증가시켜 탄성을 잃게 하고 충격 흡수력을 낮춘다. 그러므로, 동지 실리카가 첨가된 고무는 제조 당시에도 인장강도가 높아야 하지만, 높은 온도에 노출된 후에도 인장 성질이 우수해야 타이어 제조에 적용될 수 있다.

열노화 후, 실리카 보강 배합고무의 인장 성질을 표 4에 나타내었다. 열노화에 따라 경도와 모듈러스가 증가하여 탄성이 낮아진다. 그러나, 열노화 후에도 동지 실리카가 첨가된 배합고무의 인장강도는 높아서 보강 성능이 매우 안정함을 보여준다. 가교 결합의 종류와 양에 상관없이 동지 실리카는 열노화 후에도 신율이 높았다. 동지 실리카는 열처리에 대한 안정성이 높아 타이어의 수명을 연장하는데 유용하다.

표 4. 열노화 후 다양한 종류의 동지 실리카가 첨가된 고무의 인장 성질.

배합 고무	RII-1	RII-2	RII-3	RII-4	RII-5	RII-6	RII-7
보강 시스템 ^b							
실리카	○						
실리카+SI-09 ^a		○					
동지 실리카 ^b			GP(0.2) MP(0.2) -SIL	GP(0.5) MP(0.5) -SIL	GP(1.0) MP(1.0) -SIL	GP(0.6) PolyAP ^c -SIL	GP(0.6) PolyAP ^c -SIL
열노화 전							
인장성질							
경도 (JIS A)	52	52	50	51	52	55	57
모듈러스 (MPa)							
100%	1.06	1.48	1.14	1.20	1.56	1.33	1.63
300%	2.52	5.32	3.57	3.92	5.03	4.35	5.81

인장강도 (MPa)	10.0	10.8	15.4	16.6	14.6	22.7	21.4
신율(%)	752	463	698	688	601	784	720
열노화 후 인장성질							
경도(JIS A)	56	55	53	54	55	58	61
모듈러스(MPa)							
100%	1.34	1.73	1.46	1.63	1.74	1.73	1.84
300%	3.32	5.97	4.38	5.26	6.22	5.57	6.78
인장강도 (MPa)	9.6	9.5	13.7	14.2	14.6	20.8	20.5
신율(%)	645	405	602	550	529	705	628

^a: 105℃에서 24시간 동안 열노화

^b: 보강재의 양은 50phr

^c: Si-69의 양은 4.0phr

^d: 연결 물질로 분자량이 25,000인 폴리에틸렌이민을 사용하여 2단계 파장을 거쳐 제조한 등지 실리콘카

^e: 연결 물질로 분자량이 25,000인 폴리에틸렌이민을 사용하여 1단계 파장을 거쳐 제조한 등지 실리콘카

실시에 7. 등지 실리콘카에 의한 천연 고무 보강.

실리카 알갱이와 고무 분자가 열키는 현상에 의해 고무의 물성이 증진되기 때문에, 실리카의 보강 성분은 고무 분자의 화학적, 구조적 성질에 따라 많이 달라진다. 큰 분자량과 배향 결정화(induced crystallization)에 기인한 높은 기계적 강도 때문에 천연 고무(NR)는 타이어 제조에 광범위하게 사용된다. 천연 고무로 제조되는 트럭이나 버스 타이어나 트레드 고무는 높은 압력 하에서 지면과 접촉하기 때문에, 큰 직계량과 동적 압력 하에서도 형태와 탄성을 유지하도록 강도가 커야 한다. 등지 실리콘카의 천연 고무에 대한 보강 효과를 표 5에 나타내었다. 비교를 위하여 SBR로 제조한 배합고무의 시험 결과도 같이 표시하였다.

결합제 없이 실리콘카를 첨가한 RV-1 배합고무는 적절히 가황하기에는 t_{90} 시간이 너무 길었다. 결합제 첨가는 가황 속도를 증가시켜 적절하게 가황된 고무를 경제적으로 제조하는데 효과적이었다. 결합제는 SBR 배합고무에서처럼 NR 배합고무의 인장강도를 향상시키는 데에도 효과적이었다. 즉, RV-2 배합고무의 인장강도는 29.1MPa로 RV-1 배합고무의 인장강도 21.3 MPa보다 매우 높았다. RV-2 배합고무에 비하여 A-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 등지 실리콘카가 첨가된 RV-3 배합고무의 인장강도가 매우 높아서, 결합제 Si-69를 사용하지 않는 조건에서도 등지 실리콘카는 천연 고무에 대한 효과적인 보강제임을 나타내었다.

표 5. 등지 실리콘카가 첨가된 천연 고무의 가황 및 인장 성질.

배합 고무	RV-1	RV-2	RV-3	RV-4
조성(phr)				
S-SBR ^a				137.5
NR ^b	100.0	100.0	100.0	
첨가제 1	10.0	10.0	10.0	10.0
실리카	50.0	50.0	-	-
결합제	-	4.0	-	-
등지 실리콘카 ^c	-	-	50.0	50.0
가황성질				
최소토크(J)	3.05	1.05	1.70	2.02
최소토크(J)	6.79	5.32	4.86	3/95

t_{90} (분)	9.5	8.4	3.1	3.8
t_{95} (분)	31.9	14.7	10.7	26.1
굴절률				
Mooney충도(1b·in)	80.8	31.4	158	114
t_{50} (분)	8.5	10.5	1.2	6.3
t_{55} (분)	10.0	13.2	7.8	-
탄도(JIS A)	70	71	62	56
인장성질				
모듈러스(kg/cm ²)				
100%	1.59	3.44	2.41	1.84
300%	4.72	12.45	14.02	7.85
인장탄도(kg/cm ²)	21.3	29.1	31.3	19.7
신율(%)	659	556	533	560

a: 유 펴운 용액 중합 SBR(oil-extended S-SBR polymer, 기름 함량은 37.5phr)

b: 천연 고무

c: Si-69

d: A-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 동지 실리카

실시에 8. 동지 실리카가 첨가된 고무의 가황 속도 조절:

고무의 인장 성질은 원칙적으로 고무의 가황 구조에 근거하기 때문에, 높은 인장강도와 강도를 얻기 위하여 고무의 가황 속도가 매우 중요하다. 가황된 고무의 가교 밀도가 균일하여야 가해지는 압력을 모든 방향으로 동일하게 분산시킬 수 있어 높은 변형에도 견딜 수 있다. 동지 실리카는 고무에 대해 보강 성질이 매우 우수하지만, 가황 속도가 지나치게 빨라서 실제 사용하는데 한계가 있다. 고무의 스코치 시간이 지나치게 짧으면 가교 밀도가 불균일해져서 인장 성질이 낮아진다.

아민기와 플리시딜기, 메트랩토기와 염소 사이의 다양한 촉합 반응을 거쳐 동지 실리카를 제조한다. 대부분의 관능기는 실리카 표면의 다른 관능기와 결합하지만, 일부 관능기는 고체 실리카 알갱이의 입체적 장애 때문에 반응하지 않고 남아 있다. 동지 실리카가 첨가된 고무의 가황 속도가 빠른 현상은 아민, 플리시딜, 메트랩토 및 염소 등의 미반응 관능기가 상대적으로 많은 데 기인한다. 그러므로, 가교 결합이 당량비로 형성되면 미반응 관능기가 최소화되어 동지 실리카를 첨가하여도 가황 속도가 그다지 빨라지지 않는다. 그러나, 가황 반응 중에 관여하지 않도록 미반응 관능기를 비활성시켜야 하므로 가교 결합의 생성 정도를 높이는 데는 한계가 있다.

표 6에 가황 반응에 대한 동지 실리카를 산 처리한 효과와 동지 실리카를 첨가한 고무의 인장 성질을 나타내었다. 결합제 Si-69가 첨가된 RVI-2 배합고무의 가황 속도는 실리카만 첨가된 RVI-1 배합고무보다 약간 높아, 결합제도 고무의 가황 속도를 증가시킨다. 그러나, 가황 속도는 A-GP(0.4)AP(0.4)-SIL 동지 실리카가 첨가된 RVI-3 배합고무에서 매우 빨랐다. 50% 가황에 필요한 시간을 나타내는 t_{50} 시간이 실리카와 결합제가 첨가된 RVI-2 배합고무에서는 9.1분인데 반해, RVI-3 배합고무에서는 2.1분으로 매우 짧았다. RVI-3 배합고무의 인장 성질, 특히 인장강도와 신율은 RVI-2 배합고무보다 매우 높지만, 가황 속도가 너무 빨라서 아주 균일해야 하는 고무의 제조에는 동지 실리카를 적용하기 어렵다.

산 처리는 동지 실리카가 고무에 첨가되어 가황 반응을 촉진하는 효과를 억제하는 데 적합하다. 아세트산으로 처리한 A-GP(0.4)AP(0.4)-SIL 동지 실리카가 첨가된 RVI-4 배합고무는 미처리 동지 실리카가 첨가된 RVI-3 배합고무에 비하여 가황 속도가 약간 낮아졌다. 디클로로아세트산으로 처리한 A-GP(0.4)AP(0.4)-SIL 동지 실리카를 첨가한 RVI-5 배합고무에서는 t_{50} 시간이 11.2분으로 크게 길어졌다. 90% 가황에 필요한 t_{90} 시간은 동지 실리카를 디클로로아세트산으로 처리함으로써 17.0분으로 아주 길어져서, 산처리 가황 속도를 제어할 수 있음을 보여준다. 동지 실리카의 미반응 아민기와 결합한 산이 가황 속도 촉진 효과를 감소시킨다. 그러나, 디클로로아세트산 처리는 인장강도를 크게 낮추므로, 남아 있는 아민기를 중화시키기 위하여 사용되는 산의 세기와 양은 미반응 관능기의 종류와 양에 따라 신중하게 결정되어야 한다.

혁신에 관련된 또한 전류하는 미반을 글리시딜기를 감소시키는데 효과적이며, 혁신매틸렌클로라이드는 미반을 아민기를 중화시키는데 유용하다. 이러한 물질들은 중화 반응 이후에 제거될 수 있기 때문에, 미반을 관능기가 광 특성에 미치는 영향은 이러한 기능성 물질들을 사용하여 효과적으로 최소화될 수 있다.

표 6. 산처리 등지 실리카가 첨가된 고무의 가황 및 인장 성질.

배합 고무	RVI-1	RVI-2	RVI-3	RVI-4	RVI-5
모래 시스템 ^b					
실리카	50	-	-	-	
실리카+S1-69 ^a	-	50	-	-	
N-GP(0.4)AP(0.4)-SIL		-	50	-	
N-GP(0.4)AP(0.4)-SIL					
AA(0.2) ^a	-	-	-	50	
N-GP(0.4)AP(0.4)-SIL					
DCAA(0.2) ^b	-	-	-	-	50
가황성질					
최소토크(J)	0.90	0.57	0.55	0.61	0.57
최대토크(J)	1.82	1.98	1.45	1.53	1.58
f_{90} (%)	5.2	9.1	2.1	4.1	11.2
f_{90} (%)	18.0	14.2	10.5	6.4	17.0
경도(JIS A)	62	56	58	58	59
인장성질					
도클러스(MPa)					
100%	1.26	1.77	1.15	1.17	1.15
300%	3.79	6.60	3.93	3.67	3.26
인장강도(MPa)	21.7	18.6	22.5	24.1	18.6
신율(%)	862	578	797	829	792

a : 아세트산으로 처리함

b : 다클로로아세트산으로 처리함

실시에 9. 고무에 대한 등지 실리카의 높은 분산성:

실리카의 보강 효과는 고무 분자와 실리카 알갱이 사이의 상호작용에 의하여 나타나므로, 실리카 알갱이들이 고무에 잘 분산되어야 높은 효과를 기대할 수 있다. 실리카 알갱이가 고무에 덩어리져서 섞여 있다가 매합 과정에서 가해진 힘에 의하여 작은 알갱이로 부서지는 경우에는, 실리카 첨가로 고무의 인장강도가 나빠질 수도 있다. 그러므로, 실리카 첨가로 인장강도가 높아지려면 실리카가 잘 분산되어야 한다.

본래 실리카 표면에는 실라놀기가 많아서 친수성이나, 표면에 유기 물질이 결합된 등지 실리카는 소수성이다. 등지 실리카의 소수성은 실리카 알갱이가 유기물인 고무에 잘 섞이는데 효과적이다. 나아가, 가교 결합에 의하여 실리카 사이에 형성된 공간에 고무 분자가 침투하므로 등지 실리카는 실리카에 비하여 분산성이 좋다.

도 2는 표 4에 실린 RIV-1, RIV-2, RIV-5 배합고무 단면의 전자현미경 사진이다. 실리카 덩어리를 나타내는 큰 흰색 점들이 RIV-1과 RIV-2 배합고무에서 명확하게 나타난다. 결합제에 의하여 고무 분자와 실리카 알갱이 사이에 화학 결합이 형성됨으로써 RIV-2 배합고무에서 실리카의 분산성이 약간 좋아졌다. 한편, N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL 등지 실리카가 첨가된 RIV-5 배합고무에서는 실리카 알갱이 덩어리가 관찰되지 않아 분산성이 아주 좋았다. 종래의 보강 시스템(실리카 + 결합제)에 비하여, 등지 실리카의 높은 분산성은 등지 실리카의 망상 구조와 소수성인 표면 성질로부터 예측될 수 있다.

알루미늄 실란에 의한 실리카 표면 처리와 실리카 알갱이 사이의 가교 결합의 망상 구조 형성은 실리카 사이의 공간을 확대시킨다. 실리카 알갱이 사이에 망상 구조를 도입한때 따른 등지 실리카의 공간 크기 분포 변화를 겔소 흡착등온선에서 유추할 수 있다. 실리카, 실란이 결합된 실리카 및 등지 실리카의 표면적과 공간의 평균 직경을 표 7에 나타내었다. 실란이 결

함되면 미세구멍이 차단되어 실리카의 표면적이 줄어들므로, 미세구멍에 기인한 표면적 감소는 표면 상태와 관련 있다. AF-GP(0.4)AP(0.4)-SIL 등지 실리카에는 미세구멍에 기인한 표면적이 없어서, 실리카의 미세구멍이 완전히 막혔음을 보여준다. 한편, 실리카의 공간의 평균 직경은 실란이 결합되면 커졌다. 좀 더 흥미 있는 것은 질소 흡착등온선의 흡착 가치에서 계산한 공간의 평균 직경이 탈착 가치에서 계산한 값보다 상당히 크다는 점이다. 일반적으로, 탈착이 시작되는 시점에서는 공간이 흡착질로 채워지기 때문에, 등온선의 탈착 가치는 공간의 입구를 반영한다. 한편, 흡착될 때는 빈 공간의 표면에서부터 흡착이 시작되기 때문에, 흡착 가치는 공간의 크기에 따라 달라진다. 그러므로, 특히 흡착 가치로부터 결정된 공간의 직경이 커진다는 점에서 실란의 결합과 망상 구조의 형성으로 실리카 알갱이를 둘러싼 공간이 점진적으로 확장됨을 알 수 있다. 이에 비해 탈착 가치로부터 결정된 공간의 직경이 상대적으로 적게 커져서 실리카 주변 공간이 작은 구멍으로 연결되어 있음을 보여준다. 실리카 알갱이 사이에 형성된 망상 구조는 구멍 공간을 확대하여 고무 분자가 실리카 주변 공간으로 쉽게 침투할 수 있도록 유도하여 분산성을 높인다. 실리카 알갱이로 둘러싸인 공간이 실란의 결합에 따라 확장되고 실리카 알갱이 사이의 방향 구조 형성에 의하여 더욱 크게 확장된다.

표 7. 실리카, 실란이 결합된 실리카 및 등지 실리카의 표면적 및 공간의 평균 직경.

	표면적(m ² /g)			공간의 평균 직경(nm)	
	BET	외연*	미세구멍 ^b	탈착 가치로부터	흡착 가치로부터
실리카	165	133	32	25.1	28.8
GP(0.4)-SIL	150	156	-	25.3	29.9
AP(0.4)-SIL	137	130	7	26.2	32.6
W-GP(0.4)AP(0.4)-SIL	145	146	-	27.5	34.1

* : t-plot으로부터 측정됨

^b : BJH method에 의하여 계산됨

산업상 이용 가능성

전술한 바와 같이 1) 등지 실리카를 고무에 첨가하면 실리카와 결합제를 첨가한 고무에 비하여 모듈러스는 그리 높아지지 않는 반면에 인장강도와 신율은 크게 향상되었고, 2) 등지 실리카 첨가로 고무 물성이 보장되어 마모를 감소시키며, 3) 등지 실리카의 망상 구조와 소수성 표면으로 인해 실리카 알갱이의 고무에 대한 분산성이 높아지며, 4) 등지 실리카의 안정한 구조와 실리카 알갱이와 고무 분자 사이의 상호 작용에 의하여 열적 안정성이 높아진다. 등지 실리카 첨가로 고무의 가황 속도가 아주 빨라지는 현상은 바람직하지는 않으나, 이온 산, 알민 및 에폭시기로 후처리하거나, 고무에 저연제를 첨가하여 가황 속도를 적절한 수준으로 조절할 수 있다. 나아가, 등지 실리카 제조에 필요한 실란의 양은 종래 결합제로서 고무에 첨가되는 실란보다 매우 적어서, 등지 실리카 도입으로 화학 물질의 비용을 절감할 수 있다. 가황촉진제와 황산화제의 흡착 자리가 되는 등지 실리카 표면의 실라놀기가 실리카에 비해 매우 적어서, 적절한 가황 속도와 가교 밀도에 이르는 데 필요한 화학 물질의 양을 줄일 수 있다. 요약하면, 등지 실리카를 고무에 적용하면 화학 물질의 비용을 절감하고, 배합고무의 인장 성질 및 실리카의 분산성을 향상시킨다. 실란 결합제를 첨가했을 때 단점인 고무의 배합해야 하고, 배합은 도를 낮게 유지해야 하는 실리카 첨가 고무의 단점을 극복할 수 있어 고무의 제조비용을 절감할 수 있다. 배합 과정 중에 실리카와 실라놀기와 실란의 알콕시기 반응하여 알콕시올을 형성하므로 야기되는 환경적인 문제 역시 등지 실리카를 사용함으로써 배제할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

C₁-C₆ 알킬기, 폴리미민, 펙트릿 및 폴리테트라기를 포함하는 가교 결합으로 결합된 10~100nm의 실리카 알갱이로 이루어진 3차원적인 등지 실리카.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

전술한 가고 결합의 길이가 0.5~100nm 범위인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

전술한 가고 결합의 실리카 g당 양은 0.1~1.5mmol/g 범위인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1항에 있어서,

아민 치환기를 가진 트리알콕시 실란과 결합한 실리카 알갱이와 글리시딜 치환기를 가진 트리알콕시 실란과 결합한 실리카 알갱이를 서로 반응시킴으로써 실리카 알갱이가 결합되는 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 6.

제 5항에 있어서,

전술한 반응쌍은 아민과 알소, 글리시딜기와 메르캅토기, 글리시딜기와 히드록시기 및 아민과 메르캅토기인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제 5항에 있어서,

전술한 아민 치환기를 가진 실란은 3-아미노프로필트리에톡시실란이고, 전술한 글리시딜 치환기를 가진 실란은 3-글리시독시프로필트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 9.

제 5항에 있어서,

전술한 아민 치환기를 가진 실란은 3-아미노프로필트리에톡시실란이고, 전술한 알소 치환기를 가진 실란은 3-클로로프로필트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 10.

제 5항에 있어서,

전술한 메르캅토 치환기를 가진 실란은 3-메르캅토프로필트리에톡시실란이고, 전술한 염소 치환기를 가진 실란은 3-클로로프로필트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 11.

제 5항에 있어서,

전술한 메르캅토 치환기를 가진 실란은 3-메르캅토프로필트리에톡시실란이고, 전술한 글리시딜 치환기를 가진 실란은 3-글리시옥시프로필트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 12.

제 1항에 있어서,

실란 결합 실리카 알갱이와 양 끝에 다관능기를 가진 연결 물질을 물부엔에서 환류 가열하여 반응시킴으로써 실리카 알갱이가 서로 결합되어 얻어지는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 13.

제 12항에 있어서,

전술한 연결 물질은 C_6-C_{100} 의 메틸렌 사슬을 가지고 있는 디아민, 디클로라이드, 디이소시아네이트 및 디카르복실산인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제 12항에 있어서,

전술한 연결 물질은 C_6-C_{100} 의 메틸렌 사슬을 가지고 있는 디이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 16.

제 12항에 있어서,

전술한 아민 치환기를 가진 실란은 3-아미노프로필트리에톡시실란이고, 전술한 연결 물질은 C_6-C_{40} 의 메틸렌 골격을 가지고 있는 디클로로, 디브로모 또는 디요오도알칸인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 17.

제 12항에 있어서,

전술한 메르캅토 치환기를 가진 실란은 3-메르캅토프로필트리에톡시실란이고, 전술한 연결 물질은 C_6-C_{40} 의 메틸렌 골격을 가지고 있는 디클로로, 디브로모 또는 디요오도알칸인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 18.

제 12항에 있어서,

전술한 글리시딜 치환기를 가진 실란은 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란이고, 전술한 연결 물질은 C_6-C_{40} 의 메틸렌 골격을 가지고 있는 디아미노 또는 디이소시아네이트 알칸인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 19.

제 12항에 있어서,

전술한 글리시딜 치환기를 가진 실란은 3-글리시옥시프로필트리에톡시실란이고, 전술한 연결 물질은 분자량 600~30,000인 폴리에틸렌이민인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 20.

제 19항에 있어서,

전술한 연결 물질의 골격은 C_6-C_{50} 인 폴리에테르인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 21.

제 1항에 있어서,

실리카 알갱이와 다관능기를 가진 연결 물질을 톨루엔에서 환류 가열하여 직접 반응시킴으로써 실리카 알갱이가 서로 결합되어 얻어지는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 22.

제 21항에 있어서,

전술한 다관능기를 가진 연결 물질은 C_6-C_{40} 인 메틸렌 골격을 가진 디클로라이드인 것을 특징으로 하는 3차원적인 등지 실리카.

청구항 23.

제 21항에 있어서,

전술한 다관능기를 가진 연결 물질은 $C_6 \sim C_{40}$ 인 메틸렌 골격을 가진 디아소시아네이트인 것을 특징으로 하는 3차원적인 무기 실리카.

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

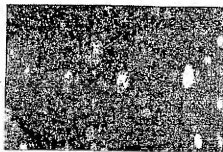
도면

도면1



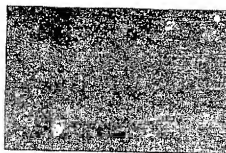
실리카 알갱이 사이에 형성된 3차원적인 망상구조

도면2a



실리카

도면2b



실리카 + Si-69

도면2c



N-GP(1.0)AP(1.0)-SIL